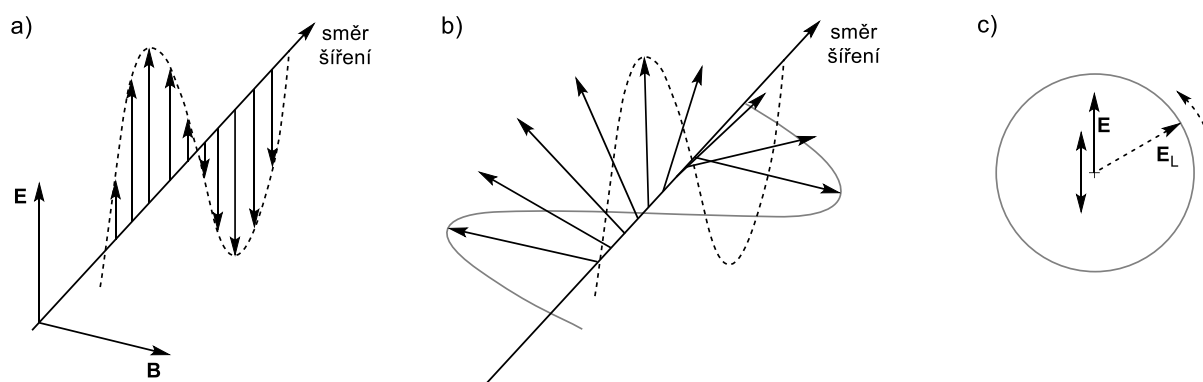
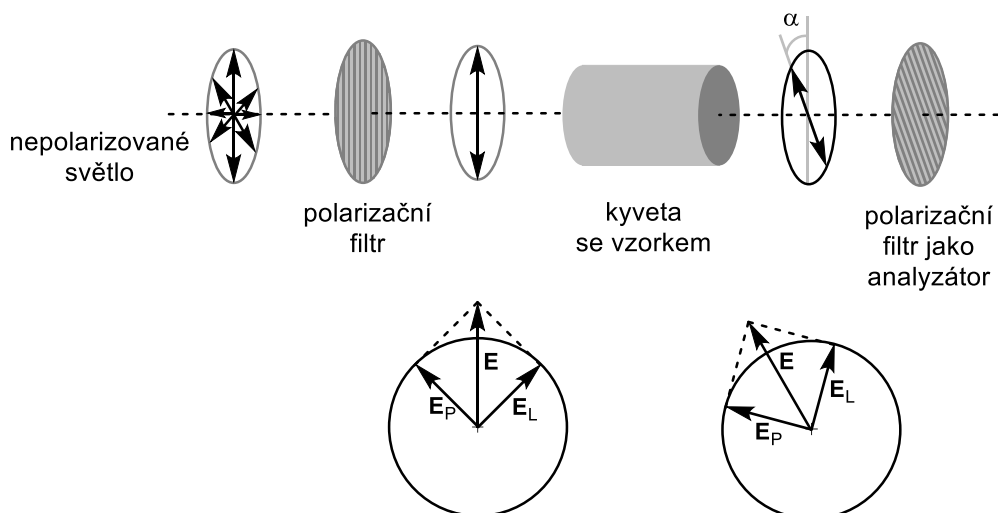


**Obrázek 1:** a) Enantiomorfy krystalu křemene; b) enantiomorfní krystaly levotočivé (–) a pravotočivé (+) sodno-amonné soli kyseliny vinné (podle kresby Louise Pasteura).

## Původ optické aktivity



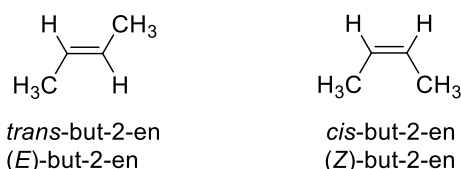
**Obrázek 2:** a) Světlo je příkladem příčného vlnění, kdy elektrická a magnetická složka kmitají kolmo na směr šíření, přičemž vektory  $\mathbf{E}$  a  $\mathbf{B}$  jsou na sebe rovněž kolmé. Magnetická složka záření interaguje s diamagnetickými látkami jen slabě, proto zde uvažujeme jen o elektrické složce. U lineárně polarizovaného světla kmitá vektor  $\mathbf{E}$  pouze v jedné rovině. Běžné zdroje světla poskytují nepolarizované záření, ve kterém je orientace  $\mathbf{E}$  náhodná. K lineární polarizaci může dojít např. při odrazu světla, dvojlomu světla v krystalu nebo při průchodu polarizačním filtrem. b) Složením dvou na sebe kolmých lineárně polarizovaných záření, které mají stejnou amplitudu a jejichž fáze je vzájemně posunutá o  $90^\circ$  (čtvrtinu periody) vzniká cirkulárně polarizované záření. Na obrázku je levotočivě polarizované cirkulární záření. c) Při pohledu ve směru šíření vlnění se jeví, že v jednom bodě elektrická složka lineárně polarizovaného záření (souvislá čára) osciluje na přímce, přičemž se mění velikost i orientace vektoru, kdežto u cirkulárně polarizovaného záření (čárkovaná čára) vektor stejné velikosti koná pohyb po kružnici, v případě levotočivé polarizace proti pohybu hodinových ručiček.



**Obrázek 3:** Zjednodušené schéma polarimetru. Průchodem přes polarizační filtr je získáno lineárně polarizované světlo. Elektrickou složku záření, která osciluje v jedné rovině  $E$ , si můžeme představit jako výsledek skládání elektrické složky levotočivě a pravotočivě polarizovaného záření o stejné amplitudě a fázi ( $E_L$  a  $E_P$  v dolní části obrázku). Levotočivě a pravotočivě polarizovaná záření mají v prostředí, kde převládá jeden enantiomer, rozdílné indexy lomu (fázové rychlosti) a tím i jiné vlnové délky. V důsledku toho dojde k fázovému posunu a stočení výsledného vektoru  $E$ . Při pohledu směrem ke zdroji světla se jeví, že na obrázku se rovina polarizace  $E$  stáčí proti pohybu hodinových ručiček, vzorek je tedy levotočivý (–).

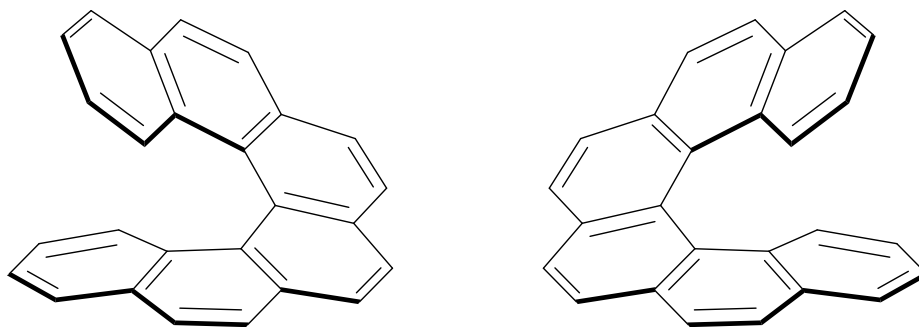
### Terminologie ve stereochemii

Enantiomery jsou skupinou prostorových isomerů. Při popisu stereoisomerů se užívají termíny, které je vhodné zavést nebo si definovat jejich význam. V molekulách prostorových isomerů můžeme často identifikovat část molekuly, která umožňuje existenci prostorových isomerů. Tato část molekuly se označuje jako tzv. stereogenní centrum. Stereogenní centrum nese čtyři ligandy (atomy nebo skupiny atomů). Pokud mezi sebou vyměníme dva ligandy připojené k jednomu atomu, získáme jiný prostorový isomer. Na obrázku 4 vidíme dva prostorové isomery but-2-enu, které jsou vzájemně ve vztahu diastereomerů. Existenci prostorových isomerů umožňuje přítomnost dvojně vazby v molekule. Výměnou atomu vodíku a methylové skupiny na jednom atomu uhlíku dvojně vazby získáme jiný prostorový isomer<sup>1</sup>. Přítomnost stereogenního centra implikuje existenci prostorových isomerů, existují ale molekuly, které existují ve formě prostorových isomerů, přestože neobsahují stereogenní centrum. Jako příklad mohou sloužit enantiomery hexahelicenu na obrázku 5, který je chirální díky šroubovicové stavbě celé molekuly.



**Obrázek 4:** Prostorové isomery but-2-enu.

<sup>1</sup> V textu uváděná klasifikace je obecná. Pro označení existence prostorových isomerů vyplývajících z přítomnosti vhodně substituované dvojně vazby se také často používá termín *cis/trans* isomerie, případně *E/Z* isomerie. Termín geometrická isomerie označuje IUPAC jako zastaralý a jeho další používání.



**Obrázek 5:** Enantiomery hexahelicenu. V molekule hexahelicenu nelze najít stereogenní centrum, přesto molekula tvoří prostorové isomery (enantiomery) díky šroubovicové stavbě celé molekuly.

Stereogenním centrem v molekule glycerinaldehydu je druhý atom uhlíku v řetězci, který nese čtyři různé substituenty. Pro tento druh stereogenního centra zavedl van't Hoff označení asymetrický uhlík, které se používá dodnes. Asymetrický atom uhlíku je jedním příkladem tzv. centra chiralita (chirálního centra), tedy atomu, který díky prostorovému uspořádání ligandů, které jej obklopují, neztotožnitelný se svým zrcadlovým obrazem. Český překlad učebnice organické chemie od McMurryho uvádí termín asymetrický uhlík jako zastaralý a doporučuje dále používat jen označení centrum. V literatuře (a školní praxi) se hojně potkáme také s označením chirální atom uhlíku, což je termín jednoznačně chybný, protože přídavné jméno chirální by mělo být v souladu s doporučením IUPAC používáno pro označení vlastnosti celé molekuly, nikoliv její části.

Rozdílného tvaru molekuly v prostoru můžeme dosáhnout konformačním pohybem (rotací kolem  $\sigma$ -vazby) nebo změnou konfigurace. Konfigurace je tedy určitý rys v prostorovém uspořádání molekuly, který odlišuje prostorové isomery a který se nemění v důsledku konformačního pohybu. Pro popis konfigurace se používají tzv. deskriptory. V případě isomerů but-2-enu na obrázku 8 jsme pro označení konfigurace dvojně vazby použili deskriptory *cis* a *trans*, mohli bychom také použít obecnější deskriptory *E* a *Z*. K popisu absolutní konfigurace (tedy skutečného rozložení ligandů v prostoru) centra chiralita se užívají deskriptory *R* a *S*. Odvození a pravidla použití těchto stereochemických deskriptorů lze nalézt v mnoha učebnicích organické chemie. V literatuře se ovšem setkáme i s tím, že konfigurace enantiomeru je popsána deskriptory *D* a *L*<sup>2</sup>. Jedná se deskriptory zavedené Fischerem a Rosanoffem na začátku 20. století, jejichž použití je v současné době omezeno jen na  $\alpha$ -aminokyseliny a monosacharidy, případně vzácně i na látky od nich odvozené. Nejedná se tudíž o obecně použitelné deskriptory konfigurace centra chiralita.

Termíny chiralita a enantiomorf poprvé použil roku 1884 v poznámce ke své přednášce na Johns Hopkins University Lord Kelvin (publikována byla ovšem až v roce 1904). V chemii chiralita pevně zakořenila až v šedesátých letech 20. století, zvláště zásluhou Kurta Mislowa a jeho učebnice *Introduction to Stereochemistry*. Z nástinu historického vývoje náhledu na chiralitu vyplynulo, že chiralita je v říši molekul těsně spojena s jevem optické aktivity. Proto nepřekvapuje, že dlouhou dobu byla existence prostorových isomerů, které se liší optickou aktivitou, označována jako optická isomerie. Enantiomery byly pak označovány jako optické antipody. Optický antipod však nemůže být brán jako synonymum slova enantiomer. Například se nepodařilo experimentálně prokázat optickou aktivitu enantiomerů 4-ethyl-4-methyl-oktánu. V současné době IUPAC považuje termíny optická isomerie a optické isomery/antipody jako zastaralé a nedoporučuje jejich další používání.

<sup>2</sup> Deskriptory *D* a *L* se uvádějí jako kapitálky, což je řez písma, u kterého má písmeno tvar majuskule („velkého písmena“), ale velikost minuskulí („malých písmen“). V nápovědě konkrétního textového procesoru lze obvykle najít, jak kapitálky napsat.